

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/32302 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 8/02,
8/18, C01B 3/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10928

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. November 2000 (06.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 53 233.8 4. November 1999 (04.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): UNIVERSITÄT STUTTGART [DE/DE]; Lehrstuhl
und Institut für chemische Verfahrenstechnik, Böblinger
Strasse 72, 70199 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRAUHAMMER,
Jörg [DE/DE]; Ottmarsheimer Strasse 9, 74376 Gemm-
righeim (DE). KOLIOS, Grigorios [GR/DE]; Augusten-
strasse 122, 70197 Stuttgart (DE). EIGENBERGER,
Gerhart [DE/DE]; Deidesheimer Str. 21, 67435 Neustadt
Königsbach (DE).

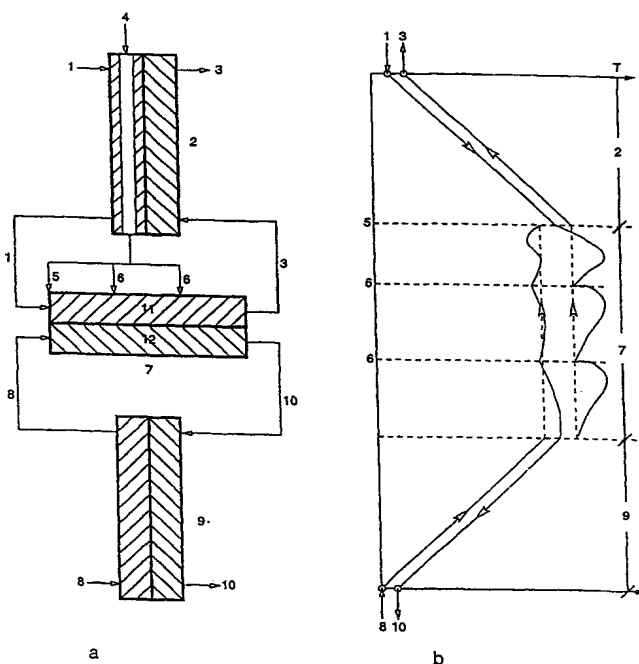
(74) Anwalt: FRIZ, Oliver; Dreiss Patentanwälte, Postfach 10
37 62, 70032 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AUTOTHERMIC REACTOR CIRCUIT FOR DIRECT COUPLING OF ENDOTHERMIC AND EXOTHERMIC RE-
ACTIONS

(54) Bezeichnung: AUTOTHERME REAKTORSCHALTUNG ZUR DIREKTEN KOPPLUNG ENDOTHERMER UND EXO-
THERMER REAKTIONEN



(57) Abstract: A reactor circuit for autothermic coupling
of exothermic and endothermic reactions with separate
conduction of both reaction flows, comprising heat
exchanging sections (2, 9, 19) between all supplied
educt gases (1, 4, 8) and all hot product gases (3,
10), in addition to a reaction area (7, 11, 12) wherein
exothermic and endothermic reactions occur in a direct
exchange of heat, said exchange occurring in the heat
exchanging sections (2, 9, 19) between the supplied
educt gases (1, 4, 8) and the hot product gases (3, 10,
15) either in a recuperative manner in a counter flow or
in a cross-counter flow or in a regenerative manner, the
heat capacity of one partial flow in each heat exchanger
section corresponding approximately to the heat capacity
of the other partial flow, the exothermic and endothermic
reaction in one reaction area (7) respectively occurring in
a chronologically or spatially separate manner, whereby
the two partial areas (11, 12) in the case of a spatial
separation are locally coupled to each other in such a way
as to result in an excellent exchange of heat therebetween
and whereby the exothermic reaction in the case of a
spatial and chronological separation is influenced in such
a way that it only begins upon arrival in the reaction
area thereof (11) and the reaction heat is released in a
substantially evenly distributed manner over a relatively
large local area which overlaps with the reaction area of

the endothermic reaction (12) and is transferred to the endothermic reaction.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/32302 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen mit separierter Führung der beiden Reaktionsströme, umfassend Wärmetauscherabschnitte (2, 9, 19) zwischen allen zugeführten Eduktgasen (1, 4, 8) und allen heissen Produktgasen (3, 10) sowie einem Reaktionsbereich (7, 11, 12), in dem die exothermen und die endothermen Reaktionen in unmittelbarem Wärmeaustausch miteinander ablaufen, wobei der Wärmeaustausch in den Wärmetauscherabschnitten (2, 9, 19) zwischen den zugeführten Eduktgasen (1, 4, 8) und den heissen Produktgasen (3, 10, 15) entweder rekuperativ im Gegen- oder Kreuzgegenstrom oder regenerativ abläuft und in jedem Wärmetauscherabschnitt die Wärmekapazität des einen Teilstroms in etwa der Wärmekapazität des anderen Teilstroms entspricht und die exotherme und die endotherme Reaktion in einem Reaktionsbereich (7) jeweils jede für sich zeitlich oder räumlich getrennt abläuft, wobei bei einer räumlichen Trennung die beiden Teilbereiche (11, 12) örtlich so miteinander gekoppelt werden, dass ein sehr guter Wärmeaustausch zwischen ihnen gegeben ist und bei einer räumlichen oder zeitlichen Trennung die exotherme Reaktion so beeinflusst wird, dass sie erst am Eintritt in ihren Reaktionsbereich (11) startet und die Reaktionswärme über einen grösseren, mit dem Reaktionsbereich der endothermen Reaktion (12) überlappenden Ortsbereich weitgehend gleichmässig verteilt freigesetzt und auf die endotherme Reaktion übertragen wird.

**Titel: Autotherme Reaktorschaltung zur direkten Kopplung
 endothermer und exothermer Reaktionen**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Reaktorschaltungen zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen mit separierter Führung der beiden Reaktionsströme, umfassend Wärmetauscherabschnitten zwischen allen zugeführten Eduktgasen und allen heißen Produktgasen sowie einem Reaktionsbereich, in dem die exothermen und die endothermen Reaktionen in unmittelbarem Wärmeaustausch zueinander ablaufen.

Ein derartiges Verfahren bzw. Schaltung dient der direkten Kopplung einer endothermen Synthesereaktion mit einer exothermen Begleitreaktion. Endotherme Synthesereaktionen spielen in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle zur Erzeugung von Grundchemikalien und Zwischenprodukten. Diese Reaktionen werden meist in der Gasphase bei erhöhter Temperatur und häufig an festen Katalysatoren, in sogenannten Festbettreaktoren durchgeführt. Typische Beispiele sind Reformierreaktionen von Kohlenwasserstoffen zur Erzeugung von Synthesegas sowie Dehydrierungen.

Die erforderliche Reaktionswärme wird dabei durch eine exotherme Begleitreaktion, typischerweise eine Verbrennungsreaktion, erzeugt und meist durch indirekten Wärmeaustausch auf das Reaktionsgas übertragen. Dabei erfolgt die Wärmeübertragung in vor- oder zwischengeschalteten Wärmeübertragern, in Rohrbündelreaktoren, die von einem heißen Wärmeträgerfluid umströmt werden, oder indem die mit Katalysator gefüllten Reaktionsrohre direkt in einer

Brennkammer angeordnet sind. Bei diesen Anordnungen findet der Wärmeeintrag relativ ungezielt statt, so dass lokal hohe Übertemperaturen auftreten und das Produktgas relativ lange bei hohen Temperaturen verweilt, was unerwünschte Neben- und Folgereaktionen begünstigt. Außerdem lässt sich die in den heißen Abgasen enthaltene Wärme nur mit hohem Aufwand (teure, hochtemperaturbeständige Wärmetauscher) und auf mäßigem Temperaturniveau zurückgewinnen und auch nur in einem geeigneten Energieverbund weiternutzen.

Deshalb gab es in der Vergangenheit zahlreiche Überlegungen und Versuche, die benötigte Reaktionswärme direkt im Reaktionssystem zu erzeugen und im Sinne einer integrierten Reaktionsführung so weitgehend zu nutzen, dass die Zu- und Abläufe weitgehend "kalt" erfolgen und keine Überschusswärme abgeführt werden muss. Eine solche Reaktionsführung wird im Folgenden als "autotherm" bezeichnet, wobei "kalt" der Temperatur entspricht, mit der die Einsatzstoffe, z. B. nach einem Verdampfer oder Verdichter vorliegen und die in den Ablaufströmen enthaltene Wärme nicht mehr wirtschaftlich nutzbar ist.

Basis einer geeigneten autothermen Reaktionsführung ist also die möglichst gute energetische Kopplung einer exothermen Begleitreaktion mit der gewünschten endothermen Synthesereaktion. Dabei wird zweckmäßigerweise ein direkter regenerativer oder ein indirekter rekuperativer Wärmeaustausch zwischen dem heißen Reaktorablauf und dem kalten Reaktorzulauf vorgeschlagen.

Im Stand der Technik finden sich Verfahren, bei denen Primär- und Sekundärreformer für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen so in einem gemeinsamen Apparat integriert werden, dass die Reaktionswärme der exothermen (d. h. mit Sauerstoffeinsatz betriebenen) Sekundärreformierung für die Durchführung der endothermen Primärreformierung genutzt wird.

Derartige Verfahren sind bspw. in US-PS 4,678,600, US-PS 4,909,808, EP 0 922 666, EP 0 600 621 A1, DE 197 27 841 A1, DE 39 22 446 A1, DE 39 12 003 A1, GB 22 17 728 A sowie DE 15 67 709 beschrieben. Es ist bekannt und zum Teil auch in den Ausführungsbeispielen zu den obigen Veröffentlichungen dokumentiert, dass dabei durchweg im Sekundärreformer sehr hohe Temperaturspitzen entstehen, die spezielle Reaktormaterialien sowie Vorkehrungen zum Schutz der nachfolgenden Dampfreformierkatalysatoren erfordern.

Außerdem sind Verfahren bekannt, bei denen stark endotherme Reaktion durch Kopplung mit exothermen Reaktionen im direkten regenerativen oder rekuperativen Wärmetausch durchgeführt werden. Diese sind beispielsweise in DE 692 18 518 T2, DE 198 32 386 A1 sowie DE 34 02 713 A1 beschrieben.

Bei all diesen Verfahren besteht entweder der Nachteil, dass die Wärme der heißen Produktgase nicht ausreichend im Reaktor selbst genutzt wird, so dass ein unnötig hoher Energiebedarf auftritt, wobei die Abwärme in zusätzlichen nachgeschalteten Wärmetauschern ausgekoppelt werden muss, oder dass bei der exothermen Teilreaktion sehr hohe Temperaturspitzen auftreten, weil es bisher nicht gelingt, die in der exothermen Reaktion freigesetzte Wärme unmittelbar von der endothermen Reaktion aufnehmen zu lassen.

In R. F. Blanks, T. S. Wittrig und D. A. Peterson.

Bidirectional Adiabatic Synthesis Gas Generator.

Chem.Eng.Sci., 45: 2407-2413, 1990 wird ein Verfahren zur Dampfreformierung von Methan in einem Reaktor mit periodischer Strömungsumkehr vorgestellt. Dem Reaktionsgemisch wird dabei soviel Sauerstoff zugegeben, dass die Gesamtreaktion exotherm wird. Durch den regenerativen Wärmerücktausch im Reaktor wird eine autotherme Reaktionsführung erzielt. Die Experimente zeigen sehr schmale und hohe Temperaturspitzen mit der Gefahr von Katalysatorschädigungen, eine sehr hohe parametrische

Empfindlichkeit und Probleme der Rückreaktion und der Koksbildung im abfallenden Teil des Temperaturprofils.

In M. S. Kulkarni and M. P. Dudukovic. Bidirectional Fixed Bed Reactors for Coupling of Exothermic and Endothermic Reactions. *AlChE J.*, 42 (10): 2897-2910, 1996 und M. S. Kulkarni and M. P. Dudukovic. Periodic Operation of Asymmetric Bidirectional Fixed Bed Reactors with Temperature Limitations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 770-781, 1998 wird ebenfalls das Verhalten eines Reaktors mit periodischer Strömungsumkehr für die Methan-Dampfreformierung untersucht. Im Gegensatz zu dem vorstehend beschriebenen Verfahren wird die Reaktionswärme für die endotherme Reformierungsreaktion nicht simultan zu dieser bereitgestellt. Vielmehr wird die Reformiergas Mischung während einer Halbperiode von einer Seite des Reaktors, eine Brenngas Mischung während der zweiten Halbperiode von der anderen Seite zugeführt. Es zeigt sich, dass ein stabiler Betrieb nur in einem sehr schmalen Betriebsbereich und mit unbefriedigendem Verhalten möglich ist. Charakteristisch sind wiederum sehr steile, hohe Temperaturspitzen während der Brenngasphase. Dabei kann in den schmalen Hochtemperaturzonen nicht genügend Wärme für die nachfolgende endotherme Periode gespeichert werden.

In G. Kolios. Zur autothermen Führung der Styrolsynthese mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung. Nr. 501 VDI - Fortschrittsberichte, Reihe 3. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997 wird gezeigt, dass durch inerte Randzonen bei dieser Betriebsweise eine Verbesserung aber kein insgesamt befriedigendes Verhalten erzielt werden kann.

In J. Frauhammer, G. Eigenberger, L. v. Hippel and D. Arntz. A New Reactor Concept for Endothermic High Temperature Reactions. *Chem. Eng. Sci.* 54 (15/16): 3661-3670, 1999 wird die Methan-Dampfreformierung statt mit regenerativen mit rekuperativen Wärmetausch in einem sogenannten

"Gegenstromfestbettreaktor" untersucht. Durch geeignete Wahl der katalytisch aktiven und der inerten Bereiche kann eine Verbesserung des ursprünglich unbefriedigenden Reaktorverhaltens erreicht werden. Als Nachteile bleiben aber eine sehr schmale, steile Reaktionszone und eine insgesamt unbefriedigende Wärmeintegration, da die Verbrennungsreaktion bereits rein thermisch kurz nach dem Zulauf anspringt und beendet ist, bevor die Reaktionswärme auf die endotherme Reaktion übertragen werden kann.

In J. Snyder and B. Subramaniam. A Novel Reverse Flow Strategy for Ethylbenzene Dehydrogenation in a Packed Bed Reactor. Chem. Eng. Sci., 49 (24B): 5585-5601, 1994 und G. Kolios and G. Eigenberger. Styrene Synthesis in a Reverse-Flow Reactor. Chem.Eng.Sci., 54 (15/17): 2637-2646, 1999 wird für die Styrolsynthese eine autotherme Reaktionsführung mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung vorgeschlagen, bei dem die Reaktionswärme über einen in Reaktionsmitte eingespeisten Heißgasstrom erzielt wird. Auch hierbei erweist sich die Wärmeintegration als nicht vollständig befriedigend, weil der Schüttungsbereich der durch Reaktionsgas und Heißgas durchströmt wird, einen höheren Durchsatz besitzt, als der Teil, der nur vom Reaktionsgas durchströmt wird.

Insgesamt besitzen alle vorstehend genannten Verfahren zur autothermen Kopplung exo- und endothermer Reaktionen gravierende Nachteile, die in folgenden Punkten zusammengefasst werden können:

- sehr hohe, schmale Temperaturspitzen, hervorgerufen durch örtliche oder zeitliche Separierung der exothermen und der endothermen Reaktionszone
- unkontrolliertes (homogenes) Anspringen der Verbrennungsreaktion,
- mangelhafte Wärmeintegration, d. h. Teilströme verlassen das Reaktionssystem zu heiß.

Der Erfindung stellt sich somit die Aufgabe, ein Verfahren bzw. Reaktorkonfigurationen für die autotherme Kopplung einer endothermen Synthesereaktion mit exothermen Begleitreaktionen bereitzustellen, die die obigen Nachteile nicht oder nur in deutlich reduziertem Umfang besitzen.

Die Aufgabe wird durch eine Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exothermen Reaktionen mit separierter Führung der beiden Reaktionsströme gelöst, bei der Wärmetauscherabschnitte zwischen den zugeführten Eduktgasen und den heißen Produktgasen eingesetzt werden, wobei der Wärmetausch entweder rekuperativ im Gegen- oder Kreuzgegenstrom oder regenerativ abläuft und in jedem Wärmetauscherabschnitt die Wärmekapazität des einen Teilstroms in etwa der Wärmekapazität des anderen Teilstroms entspricht und die exotherme und die endotherme Reaktion in einem Reaktionsbereich jeweils jede für sich zeitlich oder räumlich getrennt abläuft, wobei bei einer räumlichen Trennung die beiden Teilbereiche örtlich so miteinander gekoppelt werden, dass ein sehr guter Wärmeaustausch zwischen ihnen gegeben ist und bei einer räumlichen oder zeitlichen Trennung die exotherme Reaktion so beeinflusst wird, dass sie erst am Eintritt in ihren Reaktionsbereich startet und die Reaktionswärme über einen größeren mit dem Reaktionsbereich der endothermen Reaktion überlappenden Ortsbereich weitgehend gleichmäßig verteilt freigesetzt und auf die endotherme Reaktion übertragen wird. Bei einer zeitlichen Trennung muss die exotherme und die endotherme Reaktion im gleichen Ortsbereich stattfinden, so dass die von der exothermen Reaktion freigesetzte und von der Katalysatorschüttung aufgenommene Wärme über einen größeren Ortsbereich gleichmäßig verteilt und im nächsten Zeittakt von der endothermen Reaktion aufgenommen wird.

Nach einem ersten Ausführungsbeispiel kann vorgesehen sein, dass eine exotherme Vorreaktion im Wärmetauscherabschnitt dadurch verhindert wird, dass einer der für die exotherme

Reaktion erforderlichen Reaktionspartner getrennt geführt wird und erst nach Eintritt in die Teilreaktionszone der exothermen Reaktion zugemischt wird, wobei die gleichmäßige örtliche Verteilung der Wärmefreisetzung dadurch bewirkt wird, dass die Zumischung örtlich kontinuierlich oder auf mehrere diskrete Einspeisungsstellen verteilt erfolgt.

Es kann weiter vorgesehen sein, dass die Teilströme für die exotherme und endotherme Reaktion im Reaktionsraum im Gleich- oder Kreuzstrom zueinander sowie in engem Wärmekontakt miteinander geführt werden, wobei rekuperativer oder regenerativer Wärmeaustausch stattfindet.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen, bei dem der Wärmeaustausch in den Wärmeaustauscherabschnitten zwischen den zugeführten Eduktgasen und den heißen Produktgasen entweder rekuperativ im Gegen- oder Kreuzgegenstrom oder regenerativ abläuft und in jedem Wärmetauscherabschnitt die Wärmekapazität des einen Teilstroms in etwa der Wärmekapazität des anderen Teilstromes entspricht und die exothermen und endothermen Reaktionen im Reaktionsbereich gleichzeitig und gemeinsam ablaufen, wobei die gesamte Wärmefreisetzung der exothermen Reaktion den gesamten Wärmebedarf der endothermen Reaktion nur in dem Maße übersteigt, wie er zur Aufrechterhaltung des Wärmeaustausch im Wärmetauscher erforderlich ist und ein schneller lokal begrenzter Ablauf der exothermen Reaktionen dadurch verhindert wird, dass einer der für die exotherme Reaktion benötigten Reaktionspartner im Reaktionsbereich und zwar kontinuierlich verteilt oder in mehreren örtlich verteilten diskreten Einspeisungsstellen zugeführt wird.

Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen, wobei die benötigte Wärme für die endotherme Reaktion dadurch

erzeugt wird, dass das heiße Produktfluid der exothermen Reaktion dem Reaktionsgemisch der endothermen Reaktion zugemischt wird, wobei für jedes der beiden Reaktionsfluide der kalte Zulauf in einem Wärmetauscher durch einen heißen Zulauf von etwa gleicher Wärmekapazität vorgeheizt wird, wobei verhindert wird, dass die zugeführten Komponenten für die exotherme Reaktion bereits im Wärmetauscher reagieren und das so vorgewärmte Fluid für die exotherme Reaktion in einer Brennkammer reagiert, während das vorgewärmte Reaktionsgemisch der endothermen Reaktion in einen Reaktionsraum eintritt und dort mit dem heißen Produkt aus der Brennkammer vermischt wird, wobei der Reaktionsraum so gestaltet ist, dass ein intensiver Wärmetransport parallel zur Hauptströmungsrichtung und eine schnelle und vollständige Vermischung erfolgt und ein Teil des heißen Ablaufs aus dem Reaktionsraum für den Wärmetausch mit dem kalten Zulauf der Reaktanden für die exotherme Reaktion benutzt wird.

Es kann vorgesehen sein, dass durch die Reaktorschaltung eine Angleichung der Wärmebedarfs- und Produktionsraten in der Reaktionskammer durch Beeinflussung der Katalysatoraktivität durch inerte Beimischung oder durch Abfolge von katalytisch aktiven und inerten Bereichen und/oder durch Einstellung der Eintrittstemperatur in den Reaktionsraum entweder getrennt oder nur für die exothermen oder nur endothermen Reaktionen oder für beide gemeinsam erfolgt.

Schließlich kann bei der Reaktorschaltung vorgesehen sein, dass die Angleichung der Wärmebedarfs- und Produktionsraten dadurch erreicht wird, dass ein separat zugeführter Reaktand der exothermen Reaktion und/oder ein separat zugeführter Reaktand der endothermen Reaktion an diskreten oder kontinuierlich über die Länge des Reaktionsraums verteilten Einspeiseorten zugemischt wird.

Die Erfindung betrifft des Weiteren eine Reaktorschaltung,

wobei die Wärmetauscher zwischen einem kalten Zulauf und einem heißen Ablauf eines Reaktionsraums als Gegenstrom- oder Kreuz-/Gegenstromwärmetauscher in Rohrbündel- oder Plattenpaketbauweise oder als Regenerativwärmetauscher mit festen oder rotierenden Speicherbetten aufgebaut sind, und eine Vorreaktion der zuströmenden Reaktanden der exothermen Reaktion im Wärmetauscher dadurch vermieden wird, dass keine katalytisch aktiven Materialien in diesem Wärmetauscherpfad eingebaut sind oder dass einer der für die exotherme Reaktion erforderlichen Reaktionspartner getrennt von den übrigen Reaktionspartnern geführt ist und für die aus dem Reaktionsraum für die endotherme Reaktion austretenden Produkte im Wärmetauscher Katalysatoren für eine geeignete Nachreaktion angeordnet sein können.

Es können für den geforderten intensiven Wärmetransport in der Reaktionskammer parallel zur Hauptströmungsrichtung stark wärmeleitender Einbauten, Wärmerohre (heat pipes) oder eine mäanderförmige oder spiralförmige Strömungsführung mit gutem Wärmeaustausch oder eine Kreislaufführung eines partikelförmigen, flüssigen oder gasförmigen Wärmeträgers vorgesehen sein, so dass lokale Überhitzungen des Fluids für die exotherme Reaktion und lokale Unterkühlungen des Fluids für die endotherme Reaktion weitgehend vermieden werden.

Es kann weiter vorgesehen sein, dass bei dem Reaktor die Reaktionskammern als Wirbelschichtapparat ausgeführt sind, wobei das Wirbelgut katalytische oder inerte Eigenschaften besitzt und der Katalysator auch auf den Wänden oder auf festen Einbauten eingeordnet ist und die Einspeisungen so in die Wirbelschicht münden, dass eine schnelle, gleichmäßige Verteilung der Zuläufe über die gesamte Wirbelschicht erfolgt.

Es kann vorgesehen sein, dass die kalten Zuläufe jedes der beiden Reaktionsfluide in Wärmetauschern durch heiße Abläufe mit jeweils etwa gleicher Wärmekapazität wie der Zulauf

vorgeheizt werden, wobei durch geeignete Maßnahmen eine Vorreaktion des Reaktionsfluids der exothermen Reaktion im Wärmetauscher vermieden wird und beide Fluide in getrennte Abschnitte eines Reaktionsraums eintreten, die so gestaltet sind, dass in ihnen die jeweilige Reaktion stattfindet und dabei Wärmetransport erfolgt, so dass lokale Überhitzungen des Fluids für die exotherme Reaktion und lokale Unterkühlungen des Fluids für die endotherme Reaktion weitgehend vermieden werden und die heissen Abläufe aus dem Reaktionsraum für die Vorheizung der kalten Zuläufe genutzt werden.

In einem Reaktionsmedium können die kalten zulaufenden Reaktanden durch die heissen ablaufenden Produkte in Wärmetauschern vorgeheizt werden, wobei durch geeignete Massnahmen eine exotherme Vorreaktion des Fluids im Wärmetauscher vermieden wird und das Fluid nach der Vorwärmung in einen Reaktionsraum eintritt, der so gestaltet ist, dass in ihm die beiden exo- und endothermen Reaktionen weitgehend simultan ablaufen, so dass die von der exothermen Reaktion freigesetzte Reaktionswärme möglichst direkt von der endothermen Reaktion aufgenommen wird, ohne dass über der Länge des Reaktionsraums grössere Temperaturunterschiede auftreten und der Ablauf aus dem Reaktionsraum die Zuläufe aufheizt.

Lokale Überhitzungen des Fluides für die exotherme Reaktion und lokale Unterkühlungen für die endotherme Reaktion z.B. infolge einer Separation der Reaktionszonen können dadurch reduziert oder vermieden werden, dass die Wärmebedarfsrate der endothermen Reaktion und die Wärmeproduktionsrate der exothermen Reaktion durch Anpassung der Katalysatoraktivität und/oder durch Nachdosierung von Edukten so aneinander angeglichen werden, dass sich ein möglichst grosser Überlappungsbereich zwischen endothermer und exothermer Reaktionszone ergibt.

Es kann schliesslich vorgesehen sein, dass die Vermeidung oder Reduzierung von starken Temperaturfluktuationen im Reaktionsraum dadurch bewirkt wird, dass das Reaktionsgemisch für die exotherme Reaktion und das Reaktionsgemisch für die endotherme Reaktion den Reaktionsraum im Gleichstrom durchströmen.

Basis der erfindungsgemäßen Problemlösung ist zum einen die Sicherstellung eines optimalen Wärmeaustauschs zwischen heißen Ablauf und kaltem Zulauf. Ein solcher optimaler Wärmetausch kann bekanntlich nur über einen indirekten Gegenstromwärmeaustausch oder einen hinreichend schnellen direkten regenerativen Wärmeaustausch erfolgen, wenn die in beiden Richtungen pro Zeiteinheit zu -/abgeführten Stoffströme gleiche Wärmekapazitäten besitzen.

Ein erstes Charakteristikum der erfindungsgemäßen Problemlösung lautet also, dass die im Wärmeaustausch stehenden Stoffströme jeweils gleiche Wärmekapazitäten besitzen. Da sich die Wärmekapazität durch Temperaturänderung und chemischen Reaktion ändert, kann diese Forderung in der Praxis nur mit einer gewissen Bandbreite erfüllt werden.

Die zweite Forderung lautet, dass steile, hohe Temperaturspitzen vermieden werden müssen. Wie die aus dem Stand der Technik bekannten Beispiele zeigen, kommen diese Temperaturspitzen stets dadurch zustande, dass die exotherme Begleitreaktion sehr schnell, quasi spontan und räumlich getrennt von der endothermen Reaktion abläuft. Insbesondere bei Gegenstromführung der exothermen und der endothermen Reaktion zeigt sich eine ausgeprägte Tendenz der beiden Reaktionszonen, sich voneinander örtlich zu separieren. Diese Tendenz ist umso größer, je höher die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Teilströme sind.

Das zweite erfindungsgemäße Charakteristikum besagt somit,

dass die beiden Teilreaktionen so gedämpft und ihren Reaktionszonen so verlängert werden müssen, dass ihr Überlappungsbereich möglichst groß wird. Geeignete Maßnahmen dafür sind die Einschränkung der katalytisch aktiven Bereiche auf eine gemeinsame Überlappungszone und die Dämpfung der katalytischen Aktivität durch Katalysatorverdünnung oder eine geeignete schnelle Aufeinanderfolge aus katalytisch aktiven und inaktiven Abschnitten. Besonders vorteilhaft ist auch ein Wechsel von Gegenstromführung zu Gleichstromführung in der gemeinsamen Reaktionszone oder die Durchführung der exothermen Reaktion unter weitgehend durchmischten Bedingungen, zum Beispiel in einer Wirbelschicht. Ist dies nicht möglich, muss die in der exothermen Reaktion freigesetzte Wärme durch sehr effektive Transportmechanismen in den Bereich der Hauptreaktionszone der endothermen Reaktion transportiert werden.

Die dritte Forderung lautet, dass die Wärme der exothermen Begleitreaktion erst im Bereich der gewünschten (katalytisch aktiven) Reaktionszone der endothermen Synthesereaktion und dort möglichst kontrolliert und örtlich verteilt freigesetzt werden darf. Wie in J. Frauhammer, G. Eigenberger, L. v. Hippel and D. Arntz. A New Reactor Concept for Endothermic High Temperature Reactions. Chem. Eng. Sci. 54 (15/16): 3661-3670, 1999 gezeigt, lässt sich das nicht immer durch eine entsprechende Anordnung des Oxidationskatalysators erreichen. Ein erfindungsgemäßes Vorgehen besagt, dass zum Beispiel ein Reaktand der exothermen Begleitreaktion erst am gewünschten Reaktionsort eingemischt wird. Dabei kann es sich im Sinne der zweiten Forderung als zweckmäßig erweisen, die Einmischung auf mehrere über die gewünschte Reaktionsstrecke diskret oder kontinuierlich verteilte Einspeiseorte aufzuspalten.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den übrigen Anmeldungsunterlagen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sollen im Folgenden anhand einer Zeichnung dargestellt werden. Dabei zeigen:

- Figur 1a eine erfindungsgemäße Reaktorschaltung,
- Figur 1b die zu erwartenden Temperaturprofile in den einzelnen Abschnitten gemäß Figur 1a,
- Figur 2a eine Ausgestaltung der Erfindung für den Fall, dass die exotherme und die endotherme Reaktion im gleichen Reaktionsgemisch abläuft,
- Figur 2b die Temperaturprofile gemäß Figur 2a,
- Figur 3a einen Sonderfall der separaten Reaktionsführung mit Nachdosierung eines Reaktanden für die exotherme Reaktion,
- Figur 3b die Temperaturprofile zur Figur 3a,
- Figur 4a eine Ausgestaltung mit rekuperativem Wärmetausch bei der die Wärmezufuhr für die endotherme Reaktion durch Zumischen heißen Brennergases erfolgt,
- Figur 4b die Temperaturprofile zu Figur 4a,
- Figur 5 einen Aufbau mit regenerativem Wärmetausch und Heißgaseinspeisung und
- Figur 6a bis
- Figur 6c Ausgestaltungen der Reaktionskammer.

Figur 1a zeigt eine Grundform der erfindungsgemäßen Ausgestaltung für den Fall, dass die Ströme der endothermen Synthesereaktion und der exothermen Begleitreaktion separat geführt werden müssen, d. h. nicht vermischt werden dürfen ("separate Reaktionsführung"). Dabei wird das Reaktionsmedium der exothermen Reaktion 1 über einen Wärmetauscher 2 in den Reaktionsraum 7 geführt. Das Abgas der exothermen Reaktion 3 verlässt den Reaktionsraum 7 und gibt seine Wärme im Wärmetauscher 2 an den Zulauf ab. Bei dem Wärmetauscher 2 wird es sich aus Gründen der Energieeffizienz zweckmäßigerweise um einen Gegenstrom- oder Kreuzgegenstromwärmetauscher handeln. Alternativ sind auch Regenerativwärmetauscher in getakteter Ein- oder Mehrbett- oder Rotoranordnung geeignet. In

vergleichbarer Weise wird das Reaktionsgemisch der endothermen Reaktion 8 über einen Wärmetauscher 9 dem Reaktionsraum 7 zugeführt und das gebildete Produktgemisch 10 durch den Wärmetauscher 9 abgeführt.

Falls die Gefahr besteht, dass das Reaktionsgemisch für die exotherme Reaktion 1 schon im Wärmetauscher 2 reagiert, muss ein Reaktand 4 (zweckmäßigerweise die Unterschussskomponente) dieser Reaktion getrennt zugeführt und erst unmittelbar vor bzw. im Reaktionsraum 7 zugemischt werden (Einspeisung 5). Zur Erzielung einer gleichmäßigen Wärmeübertragung im Reaktionsraum 7 kann es zweckmäßig sein, die Unterschussskomponente zusätzlich an mehreren Stellen 6 lokal oder örtlich verteilt in den Reaktionsraum einzuspeisen. Falls der Reaktant 4 im Vergleich zu den übrigen Reaktanten 1 nur einen geringen Wärmekapazitätsstrom darstellt, kann er ohne thermische Kopplung mit dem Wärmetauscher 2 dem Reaktionsraum 7 direkt zugeführt werden. Andernfalls sollte seine Aufheizung wie in Figur 1a angedeutet im Wärmetauscher 2 erfolgen. Eine entsprechende Aufteilung der zugeführten Reaktanden kann auch für die Seite der endothermen Reaktion erfolgen, falls eine Vorreaktion im Wärmetauscher 8 ausgeschlossen werden soll.

Der Reaktionsraum 7 ist in einen Bereich 11 für die exotherme Reaktion und einen Bereich 12 für die endotherme Reaktion unterteilt, wobei beide Bereiche in intensivem Wärmeaustausch stehen. Ziel der Gestaltung des Reaktionsraums 7 ist es, die durch die exotherme Reaktion freigesetzte Wärme lokal möglichst vollständig und gleichmäßig auf die endotherme Reaktion zu übertragen, so dass starke Temperaturschwankungen im Reaktionsraum 7 vermieden werden. Eine erfindungsgemäße Maßnahme dafür ist die Gleichstromführung von Strom 1 und Strom 8 wie in Figur 1a dargestellt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der endothermen Reaktion am Eintritt in den Reaktionsraum 12 sollte dabei zweckmäßigerweise so gewählt werden, dass die Wärmebedarfsrate

der endothermen Reaktion gerade der Wärmeproduktionsrate der exothermen Reaktion entspricht. Diese Forderung kann durch Einstellen der Katalysatoraktivität für die endotherme oder die exotherme Reaktion und/oder durch Wahl der Zulauftemperaturen in den Reaktionsraum 11 bzw. 12, d. h. durch die Gestaltung der Wärmetauscher 2 bzw. 9 erreicht werden.

Eine weitere Maßnahme ist die bereits angesprochene örtlich verteilte Nachdosierung des Reaktanden 4 mittels der Einspeisung 6. Diese verteilte Nachdosierung ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn aus apparativen Gründen eine Gegenstromführung von Strom 1 und 8 gewählt wurde. In diesem Fall kann es zweckmäßig sein, die Katalysatoraktivität der exothermen und/oder endothermen Reaktion zum Beispiel durch Verdünnen oder eine schnelle Aufeinanderfolge aktiver und inerte Abschnitte soweit zu reduzieren, dass sich die Reaktionen über den größten Teil des Reaktionsraums 12 erstreckt.

Eine weitere erfindungsgemäße Maßnahme ist die Sicherstellung eines hohen Wärmetransports parallel zur Richtung der Ströme 1, 8 im Reaktionsraum 7. Dies kann durch wärmeleitende Einbauten, durch Wärmerohre (heat pipes) oder durch eine mäanderförmige oder spiralförmige Strömungsführung beider Reaktionsströme 1, 8 im Reaktionsraum 7 erfolgen, wie sie zum Beispiel in den Figuren 6 b, c angedeutet ist. Alternativ kann ein zusätzlicher Wärmeträgerkreis im Reaktionsraum 7 angeordnet werden.

Eine weitere erfindungsgemäße Maßnahme besteht darin, eine der beiden Reaktionen, vorzugsweise aber die exotherme Reaktion, im Reaktionsraum 7 in einer Wirbelschicht durchzuführen, wobei die Reaktionskanäle für die endotherme Reaktion in diese Wirbelschicht eintauchen und die Reaktionswärme möglichst direkt aufnehmen.

In einer Konkretisierung der vorstehenden Ausgestaltung für eine Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen wird das Reaktionsgemisch 1 zum Beispiel aus Luft bestehen. Ihm wird als Reaktand 4 ein Teil der Einsatzkohlenwasserstoffe oder ein sonstiges brennstoffreiches (Ab-)Gas an den Einspeisungen 5, 6 zugemischt. Die Verbrennungsreaktion läuft auf der Brenngasseite 11 des Reaktionsraums 7 je nach erforderlicher Temperatur an einem Oxidationskatalysator oder homogen und zweckmäßigerweise an einer porösen Trägerstruktur ab. Auf der Reformiergasseite wird eine Mischung von Kohlenwasserstoffgas oder -dampf und Wasserdampf im Wärmetauscher 9 im Gegenstrom zum heißen Ablauf aufgeheizt und der Reformiergasseite 12 des Reaktionsraums 7 zugeführt. Dort findet an einem geeigneten Katalysator die Dampfreformierung statt, wobei der Katalysator möglichst nahe bzw. direkt auf den Wärmetauschflächen zur Verbrennungsreaktion angeordnet sein soll. Die zu erwartenden Temperaturprofile in den einzelnen Abschnitten des Verfahrens nach Figur 1a sind schematisch in Figur 1b angegeben. Infolge der näherungsweise gleichen Wärmekapazitätsströme in den Gegenstromwärmetauschern 2, 9 sind die Temperaturprofile in den Wärmetauschern weitgehend gerade und parallel. Durch den Gleichstromwärmetausch und die Seiteneinspeisung von Brenngas ergeben sich im Reaktionsraum 7 in etwa die gezeigten Profile. Sie können weiter geglättet werden, wenn die o. g. Forderung nach gleichen Anfangsraten für Wärmeverbrauch und Wärmeproduktion besser erfüllt wird und/oder der axiale Wärmetransport durch die angeführten Maßnahmen verbessert wird.

Prinzipiell ähnliche Temperaturverläufe ergeben sich, wenn anstelle der hier angenommenen Gegenstrom- (oder Kreuz-/Gegenstrom-) Wärmetauscher Regenerativwärmetauscher in Form getakteter oder rotierender Festbetten eingesetzt werden. In allen diskutierten Fällen kann es zweckmäßig sein, den Abströmteil 10 des Wärmetauschers 9 mit Shiftkatalysatoren zu bestücken, falls ein wasserstoffreiches (CO-armes) Produktgas

benötigt wird.

Figur 2a zeigt eine Grundform der Erfindung für den Fall, dass die exotherme und die endotherme Reaktion im gleichen Reaktionsgemisch abläuft "simultane Reaktionsführung". Das Reaktionsgemisch 13 wird im Gegenstrom zum Produktgemisch 15 im Wärmetauscher 14 aufgeheizt und tritt danach in den Reaktionsraum 16 ein. Falls die Gefahr besteht, dass eine Vorreaktion im Wärmetauscher 14 auftritt, muss ein ausgewählter Reaktand 4 wieder getrennt zugeführt und entweder vollständig am Zulauf 5 oder über den Reaktionsraum 16 verteilt dosiert werden. Der Reaktionsraum 16 ist so gestaltet, dass ein starker zusätzlicher Wärmetransport parallel zur Hauptströmungsrichtung erfolgt, so dass die bei der exothermen Reaktion freigesetzte Wärme möglichst vollständig und ohne Übertemperaturentwicklung in die endotherme Reaktion eingekoppelt werden kann. Erfindungsgemäße Maßnahmen dafür sind stark wärmeleitende Einbauten, Wärmerohre (heat pipes) oder eine mäanderförmige oder spiralförmige Strömungsführung. Falls eine unerwünschte Nebenproduktbildung nicht dagegen spricht, bietet es sich auch an, den Reaktionsraum 16 als Wirbelschicht auszubilden, in die Zuläufe 5, 6, 13 eingedüst und sehr gut verteilt und vermischt werden.

In einer konkreten Ausgestaltung des Grundkonzepts von Figur 2a für die oxidative Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen wird das Kohlenwasserstoff-/Wasserdampfgemisch als Strom 13 und Sauerstoff bzw. Luft als Strom 4 zugeführt. Der Reaktionsraum 16 kann als Wirbelschichtreaktor mit den Katalysatoren für die Oxidations- und die Reformierreaktion als Wirbelgut ausgebildet sein. Alternativ würde sich auch ein fester Katalysator, zum Beispiel in Monolithform anbieten, durch den ein inertes abriebfestes Wirbelgut zirkuliert. Bei entsprechend hohen Temperaturen kann der Katalysator im Reaktionsraum 16 auch ganz entfallen, wenn die homogenen

Reaktionen hinreichend schnell sind. Dann bietet es sich an, im Abströmteil des Wärmetauschers 14 Katalysatoren für eine Nachreformierung oder die Wassergasshift-Reaktion vorzusehen.

Die zu erwartenden Temperaturprofile gemäß der Ausgestaltung von Figur 2a sind schematisch in Figur 2b angegeben. Für einen Gegenstromwärmetausch im Wärmetauscher 14 ergeben sich wieder näherungsweise gerade und parallele Profile. Im Reaktionsraum 16 ist das durch das bevorzugte Anspringen der exothermen Verbrennungsreaktion bewirkte Überspringen der Temperatur umso geringer, je besser der zusätzliche Wärmetransport parallel zur Hauptströmungsrichtung realisiert wurde.

Figur 3a zeigt einen Sonderfall der separaten Reaktionsführung, wenn die Wärmekapazität des Fluidstroms 1, 3 für die exotherme Reaktion und die des Fluidstroms 8, 10 für die endotherme Reaktionen etwa gleich ist. Dann kann anstelle der Anordnung nach Figur 1a mit getrennten Wärmetauschern 2, 9 auch eine Anordnung mit einem gemeinsamen Gegenstromwärmetauscher gewählt werden, in dem auch der Reaktionsraum 7 integriert ist.

Im Gegensatz zu bereits bekannten ähnlich aufgebauten Gegenstromanordnungen, beispielsweise gemäß J. Frauhammer, G. Eigenberger, L. v. Hippel and D. Arntz. A New Reactor Concept for Endothermic High Temperature Reactions. Chem. Eng. Sci. 54 (15/16): 3661-3670, 1999 muss eine erfindungsgemäße Ausgestaltung gemäß Figur 3a die Bedingungen erfüllen, dass sich die Wärmekapazitätsströme 1, 3, 8 und 10 ähnlich sind, das heißt sich nicht um mehr als den Faktor 2 unterscheiden und eine Ein- oder Mehrfacheinspeisung des Reaktanden 4 im Teilraum 11 der Reaktionszone 7 erfolgt. Bezüglich der zweckmäßigen Wahl der Katalysatoraktivität der endothermen Reaktion gilt das bei der Diskussion von Figur 1 gesagte. Zweckmäßig ist außerdem, dass der axiale Wärmetransport im Bereich der Reaktionszone 7 durch wärmeleitende Einbauten oder

heat pipes 17 deutlich erhöht wird. Auch eine Umgestaltung der Strömungsführung so, dass die wärmetauschenden Reaktionsabschnitte 11 und 12 im Gleichstrom durchströmt werden, entspricht einem erfindungsgemäßen Vorgehen. Die für gleiche Wärmekapazitätsströme zu erwartenden Temperaturprofile sind in Figur 3b skizziert.

Im Vergleich zu der Grundform der separaten Reaktionsführung nach Figur 1a gilt für Figur 3a die Forderung nach nahezu gleichen Wärmekapazitätsströmen für die exotherme (1, 3) und die endotherme Reaktion (8, 10). Nur dann ergibt sich ein effizienter Wärmetausch und ein minimaler Bedarf an Reaktanden für die exotherme Begleitreaktion. Dagegen kann der Wärmekapazitätsstrom der exothermen Begleitreaktion nach Figur 1a frei gewählt werden. Die benötigte Wärmeaustauschfläche des Wärmetauschers 2 muss dann entsprechend angepasst werden. Betont werden muss, dass der Gesamtbedarf an Wärmeaustauschfläche bei gleichem Wärmerückgewinn für beide Ausgestaltungen ähnlichen ist. Allerdings lässt sich die Ausgestaltung nach Figur 3a leichter in einem einzigen Apparat realisieren.

Figur 4a zeigt eine Ausgestaltung, bei der die Wärmezufuhr für die endotherme Reaktion dadurch erfolgt, dass dem Reaktionsraum 10 ein heißes Brennergas 5, 6 zugemischt wird. Dieses Brennergas wird durch die Verbrennung von zwei Teilströmen 1, 4 in einer Brennkammer 18 erzeugt. Dabei werden diese beiden Teilströme im Wärmetausch mit einem Ablaufstrom 3 im Wärmetauscher 2 vorgeheizt. Das Reaktionsgemisch der endothermen Reaktion 8 wird wie in Figur 1a durch den heißen Ablauf aus dem Reaktionsraum vorgeheizt.

Im Gegensatz zu Figur 1a besteht der Reaktionsraum jetzt nur aus dem Teilraum 12 für die endotherme Reaktion, in die das heiße Brenngas als Wärmeträger an den Stellen 5 und 6 eingemischt wird. Ein Teilstrom 3 des Ablaufs des Reaktionsraums 12 wird über den Brenngaswärmetauscher 2

geführt. Dieser Teilstrom soll so groß sein, dass seine Wärmekapazität in etwa der Wärmekapazität der beiden Teilströme 1 und 4 entspricht. Dann folgt im Wärmetauscher 2 eine energetisch optimale Rückgewinnung mit Temperaturprofilen gemäß Figur 4b. Die örtlichen Temperaturschwankungen im Reaktionsraum 12 lassen sich wieder dadurch minimieren, dass zusätzliche Wärmeströme parallel zur Hauptströmungsrichtung von Strom 8 erzeugt werden. Auch hier bietet sich ähnlich wie in Figur 2a für den Reaktionsraum 16 ein Wirbelschichtreaktor an, wobei die Ströme 8, 5, 6 in die Wirbelschicht eingespeist und durch sie verteilt werden.

Eine Anordnung nach Figur 4a eignet sich insbesondere für die Durchführung von Dehydrierreaktionen wie die Styrolsynthese durch Ethylbenzol-Dehydrierung. Das heiße Brennerabgas 5, 6 wird zweckmäßig durch stöchiometrische Verbrennung des Dehydrierabgases erzeugt. Es enthält dann vorzugsweise Wasserdampf, der einer Verkokung des Katalysators entgegenwirkt und Inertgas, das gemeinsam mit dem Wasserdampf den Reaktandenpartialdruck absenkt und damit des Gleichgewicht der volumenvermehrenden Reaktion günstig beeinflusst.

Anstelle des rekuperativen Wärmetauschers 9 in Figur 4a können auch zwei regenerative Wärmetauscher 19 mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung eingesetzt werden. Figur 5 zeigt eine entsprechende Ausgestaltung. Die Zuführungsleitung 1, 4 für die Brennkammer 18 werden zweckmäßigerweise in die Regenerativwärmetauscher 19 integriert. Der Reaktionsraum 12 wird nun gemeinsam mit den beiden Regenerativwärmetauschern 19 in periodischem Wechsel von links nach rechts und von rechts nach links durchströmt. Das Brennerabgas wird dabei kontinuierlich in den Reaktionsraum 12 eingeblasen und verteilt. Die Temperaturverläufe entsprechen dann im Mittel weitgehend denjenigen von Figur 4b.

Ein Aufbau nach Figur 5 kann auch für die simultane

Reaktionsführung nach Figur 2a eingesetzt werden, wenn statt der dort gezeigten Rekuperativwärmetauscher Regeneratoren eingesetzt werden. In Figur 5 fällt dann lediglich der Brenner 18 weg. Der Reaktand 1 bzw. 4 (bei einer oxidativen Reformierung Luft oder Sauerstoff) wird über die in den Regeneratoren 19 laufenden Zuleitungen vorgeheizt und an den Stellen 6 in den Reaktionsraum 12 eingeführt und verteilt. Dabei ist es aus energetischen Gründen sinnvoll, die Zuführungsrichtung des Reaktanden 1 bzw. 4 mit dem Wechsel der Strömungsrichtung umzuschalten, so dass die Wärmekapazitätsströme für beide Strömungsrichtungen etwa gleich sind.

Die im Zusammenhang mit der Verbesserung des Wärmetransports parallel zur Hauptströmungsrichtung genannten mäanderförmige oder spiralförmige Ausgestaltung der Reaktionskammer ist exemplarisch und stark schematisiert in Figur 6a erläutert. Die Ausgestaltung nach Figur 6b oder 6c käme zum Beispiel für die in Figur 1a gezeigte Reaktionskammer 7 in Frage. Durch den mehrfach gewundenen Strömungsweg kommt es zu einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung und Wärmeübertragung. Gleiches gilt für die Ausgestaltung der Reaktionskammer 16 aus Figur 2a gemäß dem schematischen Aufbau von Figur 6a.

Die vorstehend diskutierten Beispiele zeigen, dass bei der erfindungsgemäßen autothermen Kopplung von endothermen und exothermen Reaktionen ein großer Gestaltungsspielraum besteht. Insbesondere lassen sich die gezeigten Wärmetauscher wahlweise als rekuperative Gegen- oder Kreuzgegenstromwärmetauscher in Rohrbündel- oder Plattenstapelbauweise realisieren oder als Regenerativwärmetauscher in Form von Betten mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung bzw. als Rotorregeneratoren (Ljungström-Wärmetauscher). Kennzeichen aller Wärmetauscherkonfigurationen ist, dass eine exotherme Vorreaktion, zum Beispiel durch getrennte Führung der Reaktanden 1, 4 sicher verhindert werden muss. Dagegen kann es

zweckmäßig sein, Katalysatoren für eine Nachreaktion der endothermen Reaktion im Reaktionsraum 7, 12 oder 16 im Abströmteil des Wärmetauschers 9, 14 oder 19 zu integrieren. Der Reaktionsraum 7 zeichnet sich erfindungsgemäß dadurch aus, dass die Reaktionswärme der exothermen Reaktion über die Länge des Reaktionsraumes möglichst gleichmäßig verteilt wird. Das kann erfindungsgemäß dadurch unterstützt werden, dass eine Reaktionskomponente 4 für die exotherme Reaktion oder ein heißer Teilstrom örtlich verteilt zudosiert wird, dass zwischen dem Fluid der exothermen oder dem Fluid der endothermen Reaktion Gleichstrom oder einen mäandrierenden (bzw. spiralförmige) Stromführung vorgesehen wird, dass Einbauten mit starkem Wärmetransport parallel zur Hauptströmungsrichtung vorgesehen werden oder ein zirkulierendes Hilfsmedium (zum Beispiel in Form einer Wirbelschicht) für einen solchen Wärmetransport sorgt. Weiterhin sollte dafür Sorge getragen werden, dass sich die Wärmebedarfsraten der endothermen Reaktion und die Wärmeproduktionsraten der exothermen Reaktion bei Eintritt in den Reaktionsraum 7 in etwa entsprechen. Das kann durch Einstellung der Eintrittstemperaturen (d. h. Auslegung des jeweiligen Wärmetauschers 2, 9) und/oder Wahl bzw. Beeinflussung der Katalysatoraktivität erreicht werden.

Patentansprüche

1. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen mit separierter Führung der beiden Reaktionsströme, umfassend Wärmetauscherabschnitte (2, 9, 19) zwischen allen zugeführten Eduktgasen (1, 4, 8) und allen heißen Produktgasen (3, 10) sowie einen Reaktionsbereich (7, 11, 12) in dem die exothermen und die endothermen Reaktionen in unmittelbarem Wärmeaustausch miteinander ablaufen, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wärmeaustausch in den Wärmetauscherabschnitten (2, 9, 19) zwischen den zugeführten Eduktgasen (1, 4, 8) und den heißen Produktgasen (3, 10, 15) entweder rekuperativ im Gegen- oder Kreuzgegenstrom oder regenerativ abläuft und in jedem Wärmetauscherabschnitt die Wärmekapazität des einen Teilstroms in etwa der Wärmekapazität des anderen Teilstroms entspricht und die exotherme und die endotherme Reaktion in einem Reaktionsbereich (7) jeweils jede für sich zeitlich oder räumlich getrennt abläuft, wobei bei einer räumlichen Trennung die beiden Teilbereiche (11, 12) örtlich so miteinander gekoppelt werden, dass ein sehr guter Wärmeaustausch zwischen ihnen gegeben ist und bei einer räumlichen oder zeitlichen Trennung die exotherme Reaktion so beeinflusst wird, dass sie erst am Eintritt in ihren Reaktionsbereich (11) startet und die Reaktionswärme über einen größeren, mit dem Reaktionsbereich der endothermen Reaktion (12) überlappenden Ortsbereich weitgehend gleichmäßig verteilt freigesetzt und auf die endotherme Reaktion übertragen wird.
2. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine exotherme Vorreaktion im Wärmetauscherabschnitt (2) dadurch verhindert wird, dass

einer der für die exotherme Reaktion erforderlichen Reaktionspartner (4) getrennt geführt wird und erst nach Eintritt in die Teilreaktionszone (11) der exothermen Reaktion zugemischt wird, wobei die gleichmäßige örtliche Verteilung der Wärmefreisetzung dadurch bewirkt wird, dass die Zumischung örtlich kontinuierlich oder auf mehrere diskrete Einspeisungsstellen (6) verteilt erfolgt.

3. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilströme (1, 8) für die exotherme und endotherme Reaktion im Reaktionsraum (7) im Gleich- oder Kreuzstrom zueinander sowie in engem Wärmekontakt miteinander geführt werden, wobei rekuperativer oder regenerativer Wärmeaustausch stattfindet.
4. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen bestehend aus Wärmetauscherabschnitten (14) zwischen allen zugeführten Eduktgasen (4, 13) und allen Produktgasen (15) sowie einem gemeinsamen Reaktionsbereich (16), in dem die exothermen und die endothermen Reaktionen gleichzeitig ablaufen, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeaustausch in den Wärmeaustauscherabschnitten (14) zwischen den zugeführten Eduktgasen (4, 13) und den heißen Produktgasen (15) entweder rekuperativ im Gegen- oder Kreuzgegenstrom oder regenerativ abläuft und in jedem Wärmetauscherabschnitt die Wärmekapazität des einen Teilstroms in etwa der Wärmekapazität des anderen Teilstroms entspricht und die exothermen und endothermen Reaktionen im Reaktionsbereich (16) gleichzeitig und gemeinsam ablaufen, wobei die gesamte Wärmefreisetzung der exothermen Reaktion den gesamten Wärmebedarf der endothermen Reaktion nur in dem Maße übersteigt, wie er

zur Aufrechterhaltung des Wärmeaustauschs im Wärmetauscher (14) erforderlich ist und ein schneller lokal begrenzter Ablauf der exothermen Reaktion dadurch verhindert wird, dass einer der für die exotherme Reaktion benötigten Reaktionspartner (4) erst im Reaktionsbereich (16) und zwar kontinuierlich verteilt oder in mehreren örtlich verteilten diskreten Einspeisungsstellen (6) zugeführt wird.

5. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung von exo- und endothermen Reaktionen, wobei die benötigte Wärme für die endotherme Reaktion dadurch erzeugt wird, dass das heiße Produktfluid der exothermen Reaktion dem Reaktionsgemisch der endothermen Reaktion zugemischt wird, dadurch gekennzeichnet, dass für jedes der beiden Reaktionsfluide der kalte Zulauf (1, 8) in einem Wärmetauscher durch einen heißen Ablauf von etwa gleicher Wärmekapazität vorgeheizt wird, wobei verhindert wird, dass die zugeführten Komponenten für die exotherme Reaktion bereits im Wärmetauscher reagieren und das so vorgewärmte Fluid für die exotherme Reaktion in einer Brennkammer (18) reagiert, während das vorgewärmte Reaktionsgemisch der endothermen Reaktion in einen Reaktionsraum (12) eintritt und dort mit dem heißen Produkt aus der Brennkammer (18) vermischt wird, wobei der Reaktionsraum (12) so gestaltet ist, dass ein intensiver Wärmetransport parallel zur Hauptströmungsrichtung und eine schnelle und vollständige Vermischung erfolgt und ein Teil des heißen Ablaufs aus dem Reaktionsraum (12) für den Wärmetausch mit dem kalten Zulauf der Reaktanden für die exotherme Reaktion benutzt wird.
6. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Wärmetauscher zwischen einem kalten Zulauf und einem heißen Ablauf eines Reaktionsraums als Gegenstrom- oder

Kreuz-/Gegenstromwärmetauscher (2, 9, 14) in Rohrbündel- oder Plattenpaketbauweise oder als Regenerativwärmetauscher (19) mit festen oder rotierenden Speicherbetten aufgebaut sind, und eine Vorreaktion der zuströmenden Reaktanden der exothermen Reaktion im Wärmetauscher dadurch vermieden wird, dass keine katalytisch aktiven Materialien in diesem Wärmetauscherpfad eingebaut sind oder dass einer der für die exotherme Reaktion erforderlichen Reaktionspartner (4) getrennt von den übrigen Reaktionspartnern geführt ist.

7. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass für die aus dem Reaktionsraum für die endotherme Reaktion (12, 16) austretenden Produkte im Wärmetauscher (9, 14, 19) Katalysatoren für eine geeignete Nachreaktion angeordnet sind.
8. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für den geforderten intensiven Wärmetransport in der Reaktionskammer parallel zur Hauptströmungsrichtung stark wärmeleitende Einbauten, Wärmerohre (heat pipes) oder eine mäanderförmige oder spiralförmige Strömungsführung mit gutem Wärmeaustausch oder eine Kreislaufführung eines partikelförmigen, flüssigen oder gasförmigen Wärmeträgers vorgesehen ist.
9. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskammern (11, 12, 16) als Wirbelschichtapparat ausgeführt sind, wobei das Wirbelgut katalytische oder inerte Eigenschaften besitzt und der Katalysator auch auf den Wänden oder auf festen Einbauten angeordnet ist und die Einspeisungen (1, 5, 6, 8, 13) so in die

Wirbelschicht münden, dass eine schnelle gleichmäßige Verteilung der Zuläufe über die gesamte Wirbelschicht erfolgt.

10. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine Angleichung der Wärmebedarfs- und -produktionsraten in der Reaktionskammer (11, 12, 16) durch Beeinflussung der Katalysatoraktivität, durch inerte Beimischung oder durch Abfolge von katalytisch aktiven und inerten Bereichen und/oder durch Einstellung der Eintrittstemperatur in den Reaktionsraum (7) entweder getrennt oder nur für die exothermen oder die endothermen Reaktionen oder für beide gemeinsam erfolgt.
11. Reaktorschaltung zur autothermen Kopplung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Angleichung der Wärmebedarfs- und -produktionsraten dadurch erreicht wird, dass ein separat zugeführter Reaktand (4) der exothermen Reaktion und/oder ein separat zugeführter Reaktand der endothermen Reaktion an diskreten oder kontinuierlich über die Länge des Reaktionsraums (7) verteilten Einspeiseorten (6) zugemischt wird.

1/6

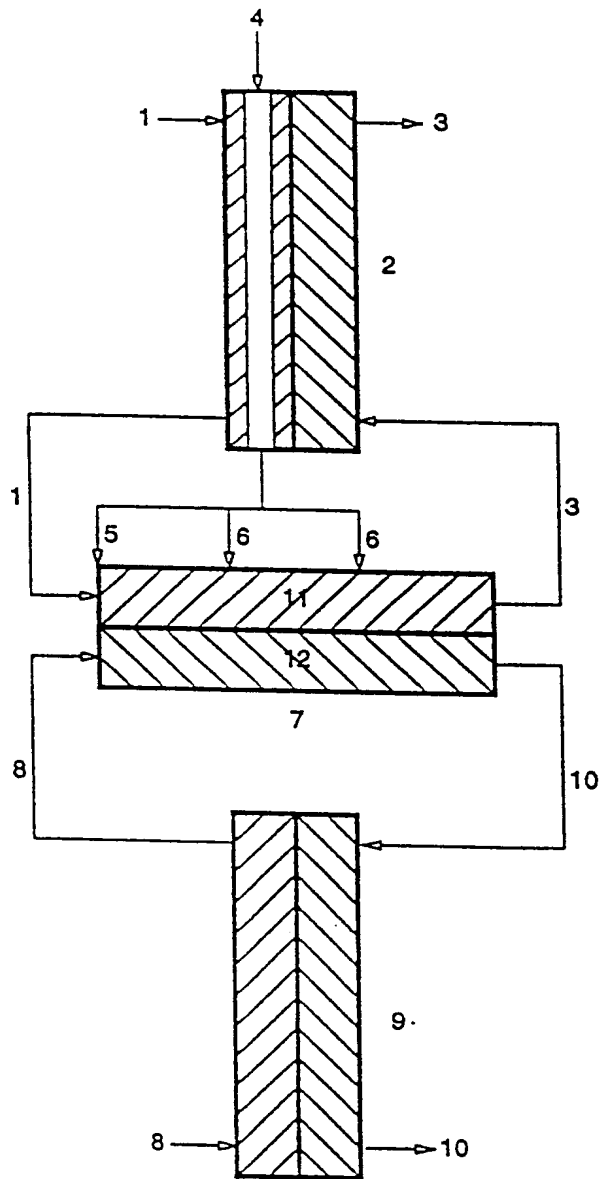


Fig. 1a

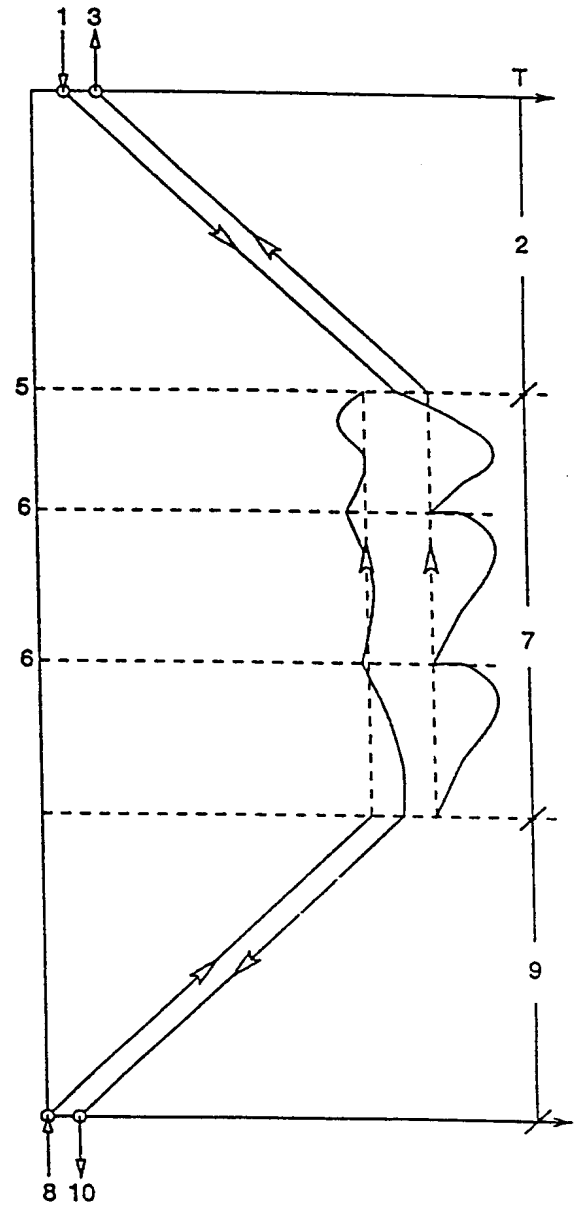


Fig. 1b

2 / 6

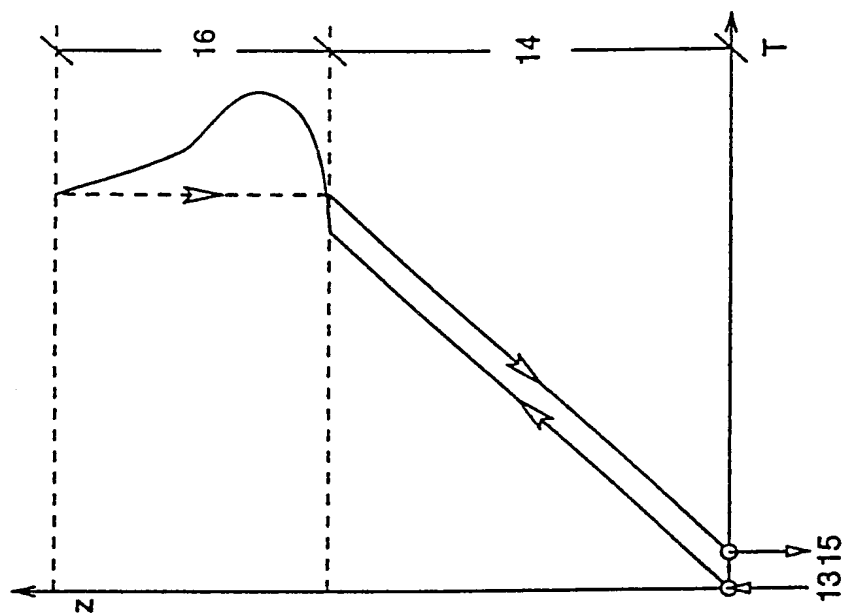


Fig. 2b

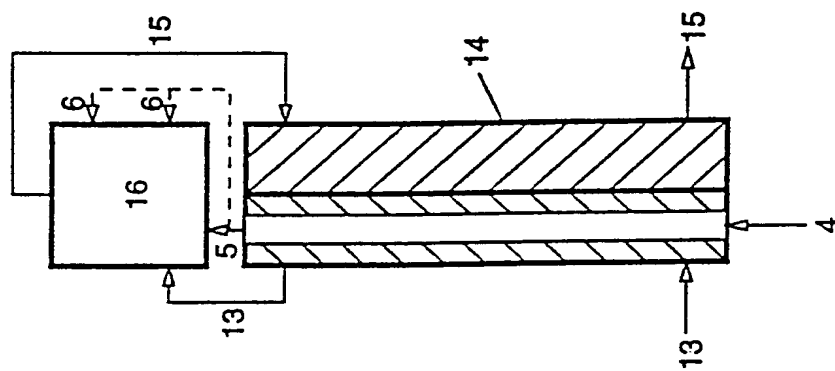


Fig. 2a

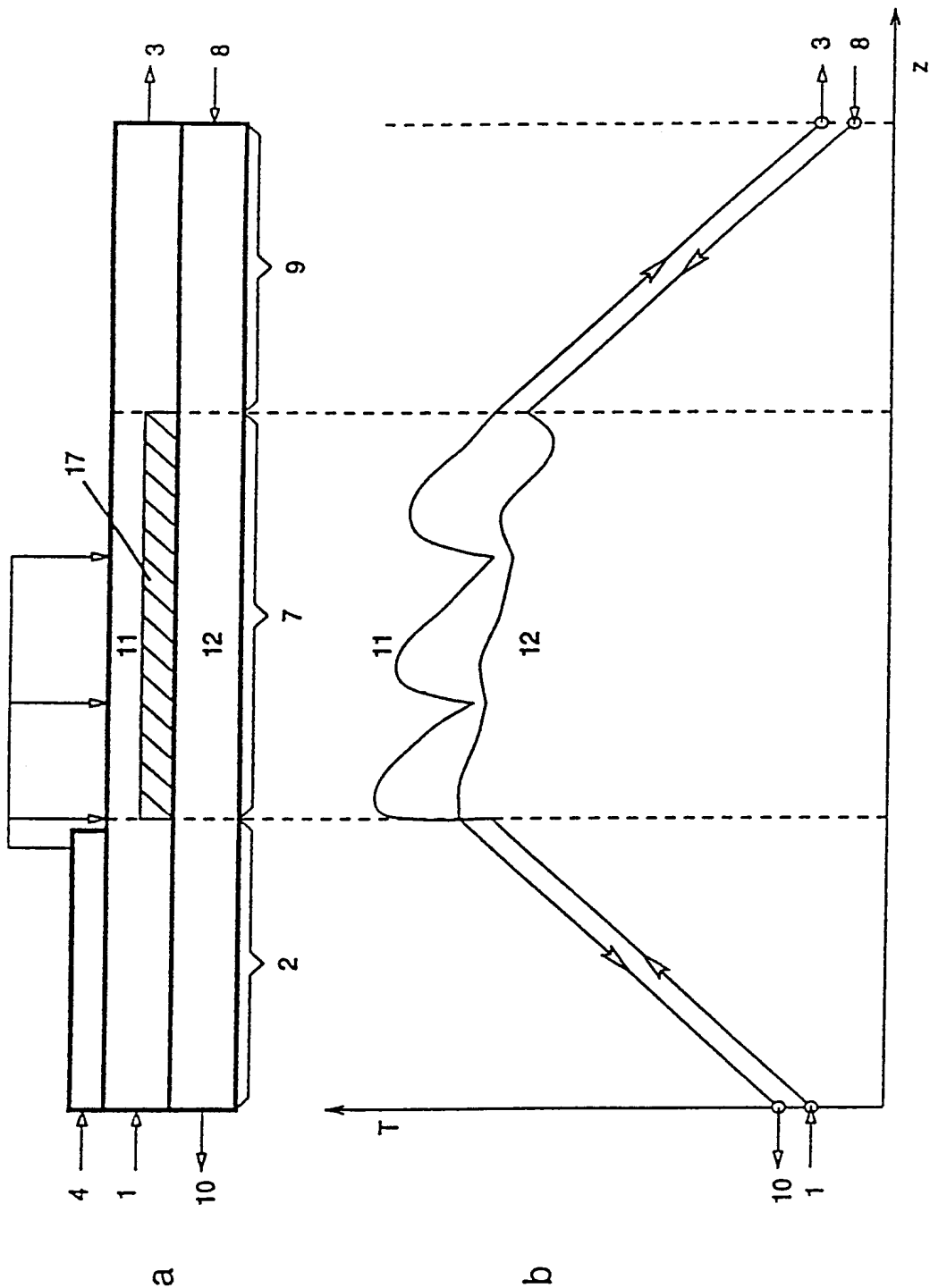


Fig. 3

4/6

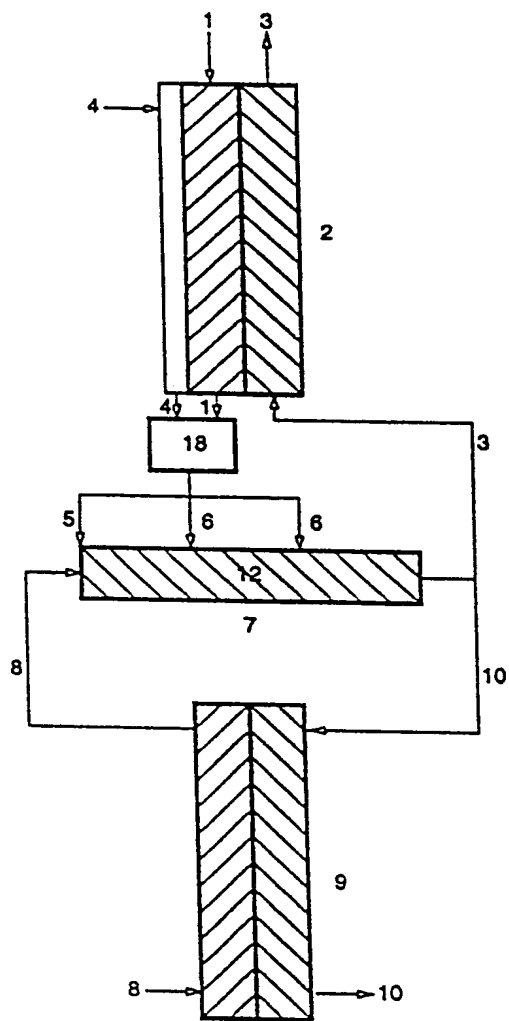


Fig. 4a

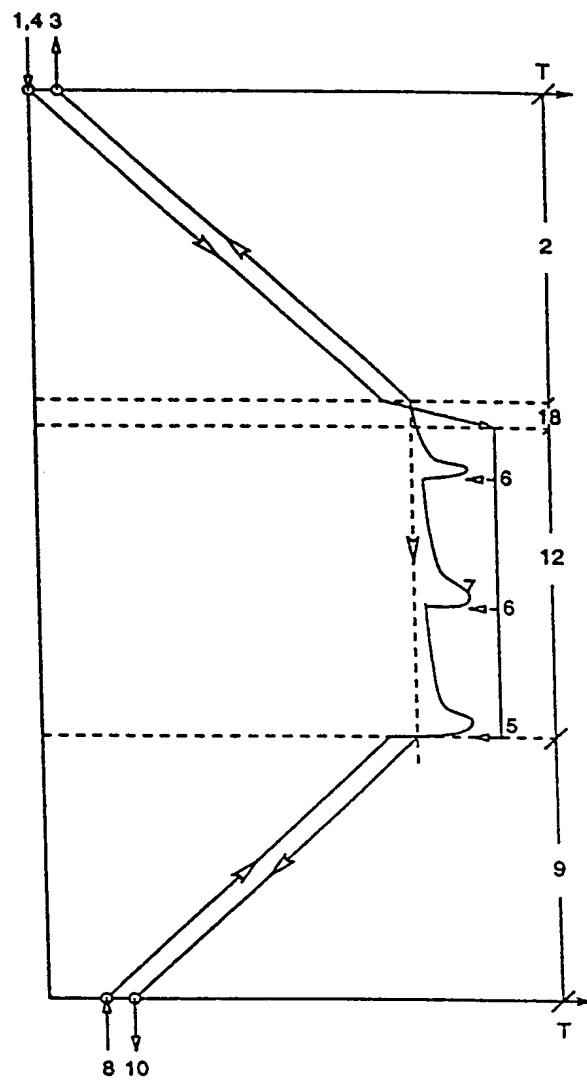


Fig. 4b

5/6

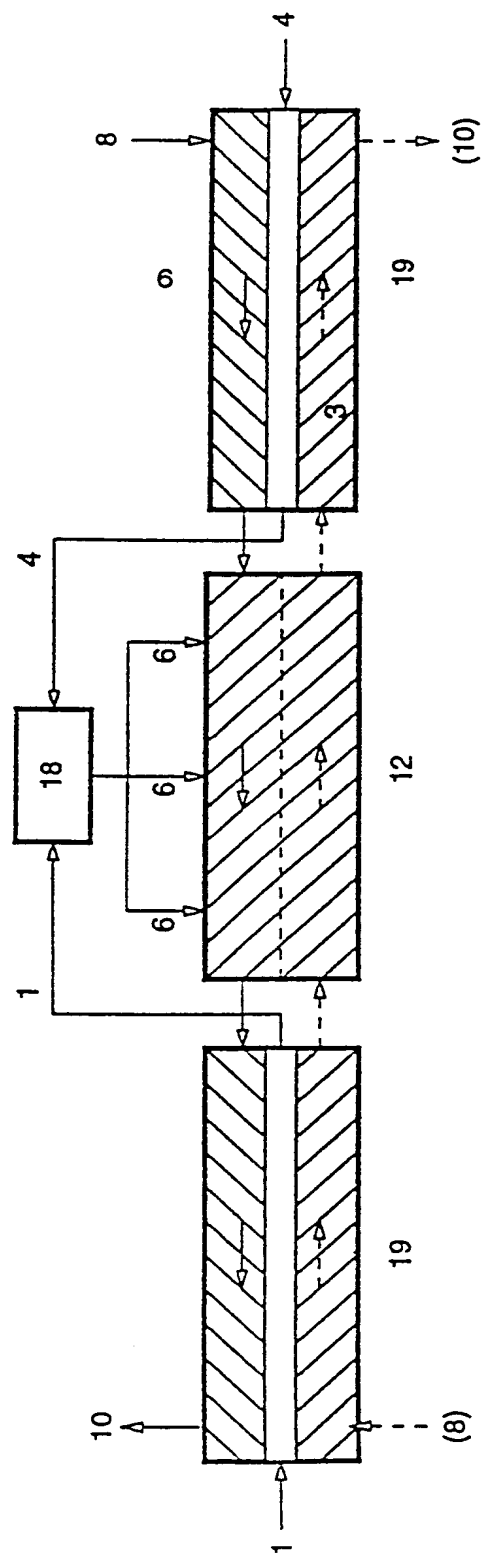


Fig. 5

6/6

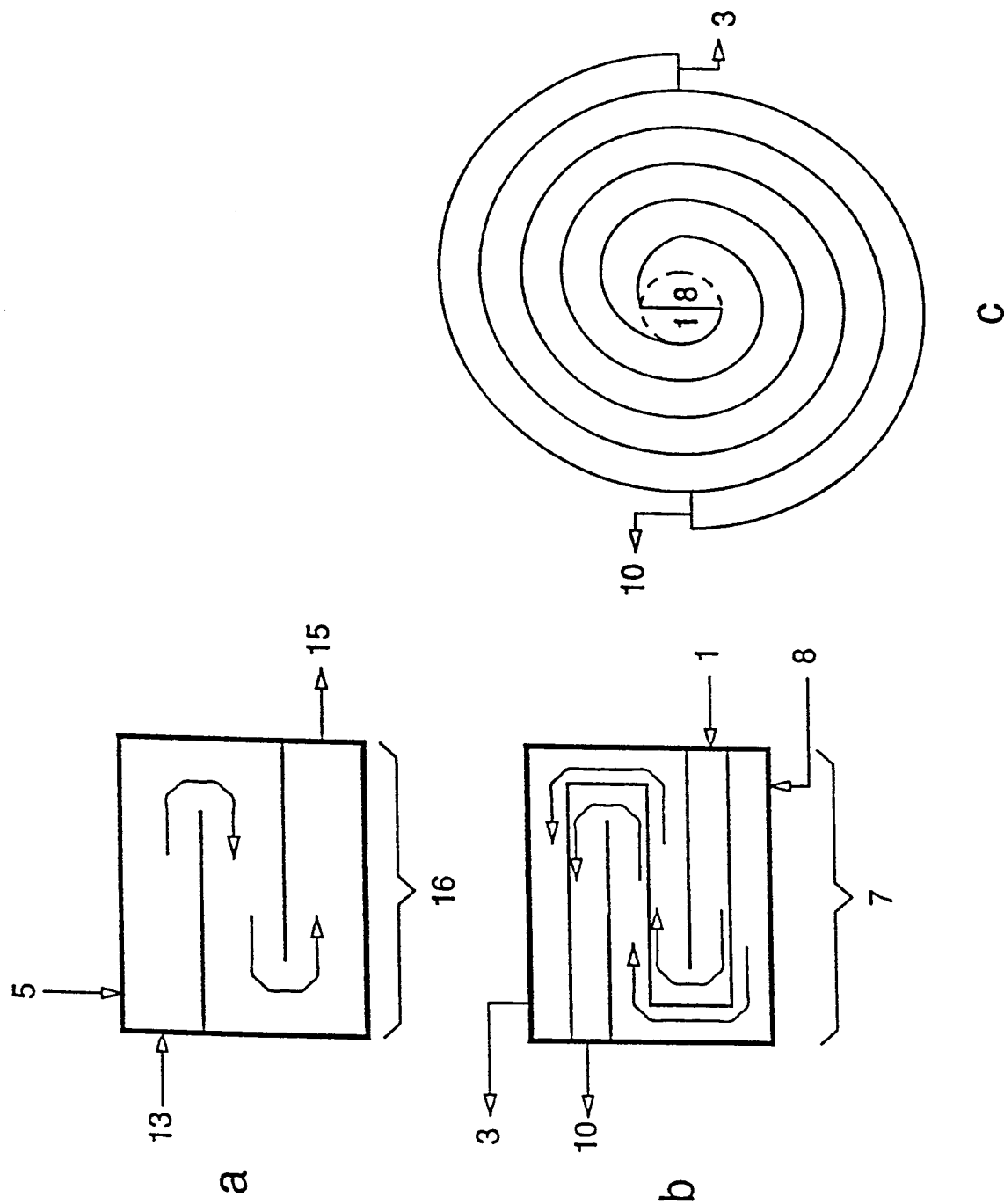


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J8/02 B01J8/18 C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 483 795 A (AIR PROD & CHEM) 6 May 1992 (1992-05-06) column 6, line 41 -column 7, line 18; figure 1	1,4-6
A	EP 0 339 251 A (UHDE GMBH) 2 November 1989 (1989-11-02) figures	1,4-7
A	DE 30 42 142 A (MANNESMANN AG ;RUHRKOHL AG (DE)) 3 June 1982 (1982-06-03)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2001

Date of mailing of the international search report

01/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10928

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0483795 A	06-05-1992	CA 2054260 A US 5264202 A	02-05-1992 23-11-1993
EP 0339251 A	02-11-1989	DE 3813863 A AU 614588 B AU 3166489 A DE 58902848 D ES 2035972 T US 5110564 A	02-11-1989 05-09-1991 26-10-1989 14-01-1993 01-05-1993 05-05-1992
DE 3042142 A	03-06-1982	AU 546742 B AU 7692181 A CS 224630 B FR 2493334 A GB 2086257 A,B JP 57105487 A PL 233662 A ZA 8107444 A	19-09-1985 13-05-1982 16-01-1984 07-05-1982 12-05-1982 30-06-1982 21-06-1982 27-10-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10928

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J8/02 B01J8/18 C01B3/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 483 795 A (AIR PROD & CHEM) 6. Mai 1992 (1992-05-06) Spalte 6, Zeile 41 - Spalte 7, Zeile 18; Abbildung 1	1,4-6
A	EP 0 339 251 A (UHDE GMBH) 2. November 1989 (1989-11-02) Abbildungen	1,4-7
A	DE 30 42 142 A (MANNESMANN AG ;RUHRKOHLE AG (DE)) 3. Juni 1982 (1982-06-03)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Belleghem, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0483795 A	06-05-1992	CA 2054260 A US 5264202 A	02-05-1992 23-11-1993
EP 0339251 A	02-11-1989	DE 3813863 A AU 614588 B AU 3166489 A DE 58902848 D ES 2035972 T US 5110564 A	02-11-1989 05-09-1991 26-10-1989 14-01-1993 01-05-1993 05-05-1992
DE 3042142 A	03-06-1982	AU 546742 B AU 7692181 A CS 224630 B FR 2493334 A GB 2086257 A, B JP 57105487 A PL 233662 A ZA 8107444 A	19-09-1985 13-05-1982 16-01-1984 07-05-1982 12-05-1982 30-06-1982 21-06-1982 27-10-1982